

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-219868

(43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

(21)Application number : 09-328479

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.11.1997

(72)Inventor : TSUCHIYAMA KAZUO  
MATSUO RYUICHI  
FUKAYA JUICHI

(30)Priority

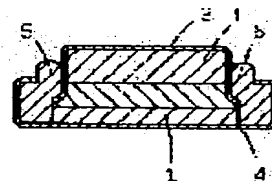
Priority number : 09324851 Priority date : 26.11.1997 Priority country : JP

## (54) ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electronic double-layer capacitor which is large in capacitance and less deteriorated in capacitance during a long-term service by a method wherein the electronic double-layer capacitor is composed of a pair of polarizable electrodes which contain binding agent formed of polyamide elastomer that accumulates positive and negative charge, a separator, and an organic electrolyte.

**SOLUTION:** A kind of dicarboxylic acid which accumulates positive and negative charge and is represented by a formula,  $\text{HOO-R1-COOH}$ , a kind of diol represented by a formula,  $\text{HO-R2-OH}$ , and reducing clay (1g/deciliter 98% sulfuric acid solution, 20° C) are made to react on 0.5 to 7 deciliter/g polyamide of aromatic nylon such as 4-xnylon, 6,6-nylon to obtain polyester amide. An electric double layer capacitor is composed of a pair of polarizable electrodes 1 which contain binding agent, a separator, and an organic electrolyte, wherein the binding agent is formed of polyamide elastomer where polyester amide contains 5 to 90 wt.% polyamide component.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-219868

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 G 9/058

識別記号

F i

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-328479

(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 11 月 28 日

(31) 優先権主張番号 特願平9-324851

(32) 優先日 平 9 (1997) 11 月 26 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 土山 和夫

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 松尾 龍一

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 深谷 重一

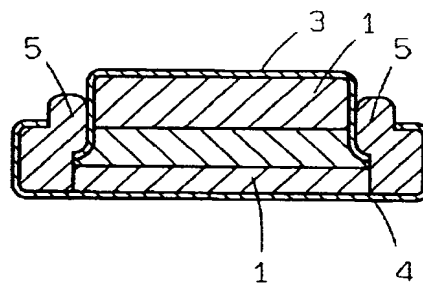
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学  
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 結着剤の改善により大容量で長期使用時の蓄電容量の低下が少ない電気二重層キャパシタを提供する。

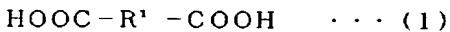
【解決手段】 正負の電荷を蓄積する一対の分極性電極とセパレータと有機電解液とからなる電気二重層キャパシタにおいて、上記分極性電極を構成する結着剤がポリアミド系エラストマーからなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正負の電荷を蓄積する一対の分極性電極とセパレータと有機電解液とからなる電気二重層キャパシタにおいて、上記分極性電極を構成する結着剤がポリアミド系エラストマーからなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】 上記ポリアミド系エラストマーが、下記一般式(1)で表されるジカルボン酸の少なくとも一種、下記一般式(2)で表されるジオールの少なくとも一種及び還元粘度(1g/デシリットル98%硫酸溶液、20℃)が0.5~7デシリットル/gであるポリアミドを反応させて得られるポリエステルアミドであり、該ポリエステルアミド中のポリアミド成分の含有量が、5~90重量%であることを特徴とする請求項1記載の電気二重層キャパシタ。



(式中、 $\text{R}^1$  は、炭素数2~8のアルキレン基を表す)



(式中、 $\text{R}^2$  は、炭素数2~6のアルキレン基を表す)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気二重層キャパシタに関し、更に詳しくは、蓄電容量が大きく経時的な蓄電容量の低下の小さい有機溶剤系電気二重層キャパシタに関する。

## 【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタは、電気エネルギーを分極性電極と電解液との界面に「電気二重層」の形態で電荷として蓄積する。従って、従来のコンデンサーに比べて小型でも容量密度が大きくとれるため、マイコン、メモリー用のバックアップ電源等に使用され、又、一方、大容量化することで電気自動車用の瞬時の充放電補助電源としての利用も進められている。上記電気二重層キャパシタは、長時間使用による蓄電容量の低下等の改善もあるが、一方、マイコンやそれを搭載するシステムが近年益々大容量化し、消費電力がアップしてきており、電気二重層キャパシタにも形態的には一層の小型化と大容量化、高速充放電性等の改善が求められている。

【0003】一般に分極性電極は、活性炭等の比表面積の大きい導電性物質を高分子バインダー等によって結着した構成からなり、上記高分子バインダーは非水溶剤系の電気二重層キャパシタの場合には、PTFE、PVD F等のフッ素系高分子が用いられることが多い。又、導電性物質としては、導電バスを構成させるために活性炭にカーボンブラック等の導電性助剤が混合される場合もある。

【0004】上記小型化、大容量化の手段としては、①分極性電極の単位重量あたりの容量を向上させる方法と、②イオンのドーブ/脱ドーブを担う活性炭粉末又は

繊維の単位体積当たりの充填量を増やす方法に分類できる。

【0005】上記①の方法では、活性炭の表面積を大きくすることにより単位重量あたりに吸着できるイオンの数を増す工夫と活性炭から集電体への導電バスを途切れなく通すことにより用いた活性炭の容量を最大限引き出す工夫がなされており、例えば、特開平4-288361号公報に提案されているように活性炭/ポリアセン複合体からなる分極性電極を使用することにより電気二重層キャパシタの容量密度を従来よりも向上させているが、未だ充分といえない。

【0006】一方、上記②の方法にて目的を達成しようとすれば、分極性電極中の活性炭の含有率を増やすこと、言い換えれば活性炭以外の主要物質である結着剤の含有率をできるだけ低く抑えた方が有利である。しかし、活性炭同志の結着と集電体に対する良好な接着を実現するためには従来の結着剤では10重量%程度の量が必要であった。

【0007】又、長時間負荷条件下での容量低下を抑えるためには、例えば特開昭63-90114号公報に記載されているように重金属を含まない高純度活性炭を用いる方法があるが、結着剤に起因する問題も大きく、その結着能力が低かったり電解液に対する膨潤率が大きかったりすると、長期使用中に活性炭が分極性電極から外れてしまい容量低下を引き起こす。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、結着剤の改善により大容量で長期使用時の蓄電容量の低下が少ない電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

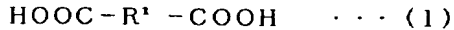
## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電気二重層キャパシタに求められている大容量化と長期劣化特性の改善という技術的な課題に対し、結着剤の改善が上記課題の解決のための重要な要素であるとし、鋭意研究し、結着剤としてポリアミド系エラストマーが極めて優れた性能を有することを知見し、本発明を完成するに至ったのである。

【0010】請求項1記載の発明の電気二重層キャパシタは、正負の電荷を蓄積する一対の分極性電極とセパレータと有機電解液とからなる電気二重層キャパシタにおいて、前記分極性電極を構成する結着剤がポリアミド系エラストマーからなることを特徴とする。

【0011】請求項2記載の発明の電気二重層キャパシタは、請求項1記載の発明の電気二重層キャパシタにおいて、上記ポリアミド系エラストマーが、下記一般式(1)で表されるジカルボン酸の少なくとも一種、下記一般式(2)で表されるジオールの少なくとも一種及び還元粘度(1g/デシリットル98%硫酸溶液、20℃)が0.5~7デシリットル/gであるポリアミドを反応させて得られるポリエステルアミドであり、該ポリ

エステルアミド中のポリアミド成分の含有量が、5～90重量%であることを特徴とする。



(式中、 $\text{R}^1$  は、炭素数2～8のアルキレン基を表す)



(式中、 $\text{R}^2$  は、炭素数2～6のアルキレン基を表す)

【0012】請求項1記載の発明で用いられる上記ポリアミド系エラストマーは、アミド含量が5～90重量%であって、ゴム弾性を有するものを指し、構造は特に限定されるものではないが、例えば、ポリアミドをハードセグメントとし、これにポリエステル又はポリオールをソフトセグメントとしたブロック共重合体が挙げられる。これらのポリアミド系エラストマーの市販品としては、例えば、三菱化学社製、商品名「NOVAMID PAE」、宇部興産社製、商品名「PAE」、ダイセルヒュルス社製、商品名「ダイアミドPAE」、東レ社製、商品名「ベバックス」、大日本インキ化学社製、商品名「グリラックスA」等が挙げられる。

【0013】請求項2記載の発明で用いられる上記ポリアミド系エラストマーは、上記一般式(1)で表されるジカルボン酸の少なくとも一種、上記一般式(2)で表されるジオールの少なくとも一種及び還元粘度(1g/デシリットル98%硫酸溶液、20℃)が0.5～7デシリットル/gであるポリアミドを反応させて得られるポリエステルアミドであり、該ポリエステルアミド中のポリアミド成分の含有量が、5～90重量%であるものに限定される。

【0014】上記一般式(1)で表されるジカルボン酸としては特に限定されず、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。本発明において、上記一般式(1)で表されるジカルボン酸に加えて、ジカルボン酸成分として、得られる結着剤の物性を損なわない範囲で、その他のジカルボン酸が適宜併用されてもよい。

【0015】上記一般式(2)で表されるジオールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられる。なかでも、得られる結着剤の柔軟性を向上させるので、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール等の分枝を有するジオールが好ましい。本発明においては、上記一般式(2)で表されるジオールに加えて、得られる結着剤の物性を損なわない範囲で、ジオール成分として、その他の低分子量グリコール及びポリアルキレンオキシド等が適宜併用されてもよい。

【0016】上記その他のグリコールとしては特に限定されず、例えば、1,7-ヘプタンジオール、1,8-

オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,3-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等が挙げられる。上記ポリアルキレンオキシドとしては特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリヘキサメチレンオキシド等が挙げられる。

【0017】上記ポリアミドは、ポリマー主鎖にアミド結合を有するものであって、ポリエステルの構成成分であるジカルボン酸及びジオールに溶解し、且つ、加熱溶解できるものである。上記ポリアミドの上記ポリマー主鎖の構成としては特に限定されず、例えば、4-ナイロン、6-ナイロン、6,6-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン、6,10-ナイロン、6,12-ナイロン等の脂肪族ナイロン；イソフタル酸、テレフタル酸、メタキシリレンジアミン、2,2-ビス(パラアミノシクロヘキシル)プロパン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の芳香族、脂環族、側鎖置換脂肪族モノマーを重縮合したポリアミド等が挙げられる。上記ポリアミドは、分子量約1000～60000であるものが好ましい。より好ましくは2000～50000であるものである。

【0018】上記ポリアミドの還元粘度は、0.5～7デシリットル/g(1g/デシリットル98%硫酸溶液、20℃)が好ましい。上記ポリアミドの還元粘度が0.5デシリットル/g未満であると、得られるポリエステルアミドの高温での機械的強度が不足し、7デシリットル/gを超えると、溶解性が低下して求めるポリエステルアミドの合成が困難となる。

【0019】上記ポリアミドは、更に、トルエン/イソオクタン=1/1(重量比)混合溶液に対する膨潤度が、重量変化率で5%以下であるものが好ましい。上記膨潤度が、重量変化率で5%を超えると、得られるポリエステルアミドの耐電解液性が劣ったものとなり、このポリエステルアミドを結着剤として用いた電気二重層キャパシタは長期使用時の蓄電容量の低下が大きくなる。

【0020】請求項2記載の発明の電気二重層キャパシタにおいて、上記ポリエステルアミド中のポリアミド含量は、5～90重量%に限定される。上記ポリアミド含量が5重量%未満であると、得られる結着剤の機械的強度が不足し、90重量%を超えると、ハードセグメント含量が増大するので硬くなり、良好なゴム弾性を有する結着剤を得ることができない。より好ましくは10～85重量%である。

【0021】上記ポリエステルアミドは、上記一般式(1)で表されるジカルボン酸の少なくとも一種、上記

一般式(2)で表されるジオールの少なくとも一種及び上記還元粘度(1g/デシリットル98%硫酸溶液、20℃)が0.5~7デシリットル/gであるポリアミドから任意の方法で合成することができ、例えば、ポリアミド存在下でのジカルボン酸とジオールとの重合によって行うことができる。上記重合は、通常、エステル化反応と重縮合反応の二段階の反応からなる。

【0022】第一段階として、エステル化反応を進行させる。エステル化反応は、上記ポリアミドをポリエステル成分に溶解させて、透明均質な溶液の状態で行うことが必要である。不均一な状態では、反応が効率よく進行しない。溶解温度は、150~230℃が好ましい。150℃未満では、溶解が困難であり、230℃を超えると、分解反応が生じる可能性がある。

【0023】第二段階として、重縮合反応を進行させる。重縮合反応は、減圧下、好ましくは10mmHg以下で、180~260℃にて行うことが好ましい。180℃未満であると、反応速度が小さく、また、重合粘度が高くなるので、効率的な重合が困難となり、260℃を超えると、分解反応、着色が起こる。上記重縮合反応においては、上記ジカルボン酸1モルに対して、上記ジオール1.2~3モルを仕込むのが好ましい。上記ジカルボン酸1モルに対して、上記ジオールが1.2モル未満であると、エステル化反応が効率よく進行せず、3モルを超えると、過剰のジオール成分を用いることからコスト面で不利であり、また、過剰なジオール成分によりポリアミドの切断反応が起こり易くなるのでブロック性の低下が起こり、耐熱性が低下する。

【0024】上記重縮合反応には、ポリエステルの製造時に一般に使用される触媒を使用してもよい。上記触媒としては特に限定されず、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、タングステン、錫、鉛、アンチモン、ヒ素、セリウム、ホウ素、カドミウム、マンガン、ジルコニウム等の金属；これらの有機金属化合物、有機酸塩、金属アルコキシド、金属酸化物等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、酢酸カルシウム、ジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、テトラプロポキシチタネート、チタン(オキシ)アセチルアセテート、二酸化ゲルマニウム、タングステン酸、三酸化アンチモン等が好適に用いられる。

【0025】上記ポリエステルアミドの極限粘度(オルトクロロフェノール中、30℃)は、0.35~2デシリットル/gが好ましい。0.35デシリットル/g未満であると、電解質に対する耐久性が劣ったものとな

り、コンデンサーとしての性能が低下し、2デシリットル/gを超えると、塗工性が劣ったものとなり、表面が平滑で良好な電極の作製が困難となる。より好ましくは0.4~1.8デシリットル/gである。

【0026】上記ポリエステルアミドの膨潤度(非水電解液に用いる有機溶媒中の重量増加率、23℃)は300重量%以下であることが好ましい。300重量%を上回ると膨潤により活物質や導電化助材の接触が妨げられ、電気二重層キャパシタの容量が低下する。より好ましくは260重量%以下である。本発明においては、上記ポリアミド系エラストマーに、その他の熱可塑性樹脂、ゴム成分等を混合して混合結着剤として使用してもよい。

【0027】上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素樹脂等が挙げられる。上記ゴム成分としては特に限定されず、例えば、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、水添SBR、ポリブタジエン、ポリイソブレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体(EPDM、EPDM)、ポリクロロブレン、ブチルゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(SBS)、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体(SIS)、水添SBS(SEBS)、水添SIS(SEPS)等のスチレン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0028】本発明の電気二重層キャパシタにおける、負電極、正電極、非水電解質は、上記負電極及び/又は上記正電極が、上記ポリアミド系エラストマーにより結着されていること以外は、特に限定されず、通常の電気二重層キャパシタに用いられているものを用いることができる。

【0029】本発明においては、分極性電極の構成材料である活性炭は特に限定されるものではなく、例えば、フェノール樹脂系活性炭、レーヨン樹脂系活性炭、アクリル樹脂系活性炭、石油ピッチ系活性炭、やしがら系活性炭、その他の活性炭を用いることができる。活性炭の形状は粉末でも繊維状でもよい。更に、分極性電極には上記の活性炭、結着剤の他、カーボンブラック等の導電化助剤が含有されてもよい。

【0030】本発明においては、上記活性炭とポリアミド系エラストマーと必要に応じて導電化助剤とを有機溶剤に分散させてスラリー状にしたものを集電体の表面に塗布、乾燥させて電極にする方法、又は、上記活性炭と

上記ポリアミド系エラストマーと必要に応じて導電化助剤とを例えばアルコール等の液状潤滑剤を添加して混練後シート状に成形し必要に応じて一軸又は二軸延伸して分極性電極を作成する方法等で本発明の電気二重層キャパシタの電極とすることができる。上記電極は集電体の片方の表面だけに分極性電極が設けられた構造でもよいし、集電体の両面に分極性電極が設けられた構造でもよい。上記有機溶剤としては特に限定されず、例えば、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

【0031】上記集電体としては、使用する有機電解液に耐性のある各種金属箔を用いることができる。この中で、アルミニウムが好適に用いられる。又、カーボンシートや箔も使用することができる。厚さは数 $\mu\text{m}$ ～数百 $\mu\text{m}$ のものが好適に使用される。有機電解液は、 $\gamma$ -ブチロラクトンやプロピレンカーボネート等の有機溶媒に、テトラエチルアンモニウム四フッ化ホウ酸塩、テトラブチルホスホニウム四フッ化ホウ酸塩、テトラエチルアンモニウム過塩素酸塩等の電解質塩を溶解したものが用いられる。正/負極を隔てるためのセパレータとしてはポリオレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン等）の多孔質膜や不織布が使用できる。

【0032】本発明の電気二重層キャパシタは、叙上のように、分極性電極を構成する導電性材料の結着剤が上記ポリアミド系エラストマーからなるものであるので、電気二重層キャパシタに用いられる有機電解液に対する耐溶剤性に優れると同時に、分極性電極の主成分である活性炭等の導電性材料同志の接着及び分極性電極と集電板との接着に優れている。従って、本発明の電気二重層キャパシタは、長期使用時にも分極性電極からの活性炭の離脱や集電板と分極性電極間の剥がれが発生しないので高い蓄電容量の維持が可能となる。又、接着性に優れている分、その使用量を大きく低減することができる。これは単位体積当たりの活物質の量を多くできることに通じるので蓄電容量の向上が図られる。

【0033】又、本発明の電気二重層キャパシタは、結着剤としてポリエステルアミドを採用することによりその使用量を従来の結着剤使用系に比べて大幅に低減しても従来系を上回る静電容量とサイクル劣化特性を得ることができる。これはP.V.D.F等の従来の結着剤では活性炭の結着性/集電体との接着性に劣るため、体積あたりの容量向上を狙って結着剤量を減じた場合に分極性電極中の活性炭が十分保持されなかったり、繰り返し充放電中に集電板からの剥がれが生じたりの不具合が起こるのに対し、ポリエステルアミドを結着剤に用いた場合はキャパシタ性能に関わるそのような不具合が起こらないことに起因している。

【0034】更に、上記ポリエステルアミドは、低い弾性率を有し、柔軟性に優れているので、得られる分極性電極は、可撓性があり、形状を自在に設定することができるものとなる。そのために、電極作成工程における電

極の取扱が容易であると共に、様々なキャパシタ形状に対応可能である。上記の性能を有する本発明の電気二重層キャパシタは、各種メモリバックアップや電池レス腕時計や、より大型化を図ることによりアクチュエーターバックアップや各種パワーデバイスとして好適に使用できる。

【0035】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0036】（実施例1）

結着剤（A）の調製

アジピン酸146重量部、ブチレングリコール108重量部、ネオペンチルグリコール125重量部〔ブチレングリコール/ネオペンチルグリコール=50/50（モル比）〕、仕込み時のアジピン酸/ジオール=1/2、4（モル比）〕、東洋紡績社製6-ナイロン（商品名「T850」、98%硫酸中、20℃での還元粘度3.5デシリットル/g）120重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.25重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン0.4重量部、トリス（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト0.4重量部を加え、反応系を窒素下、200℃に昇温した。10分後にはナイロンが溶解し、透明な溶液となった。この温度で更に1時間保ち、エステル化反応を行った。エステル化反応の進行は、留出する水分量を計量することにより確認した。エステル化反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は10分間で1mmHg以下の減圧度に達した。この状態で1時間重縮合反応を行った結果、透明のポリエステルアミド327重量部を得た。得られたポリエステルアミドを粉碎して結着剤（A）を得た。

【0037】分極性電極材料の作製

フェノール樹脂系活性炭（比表面積2,000 $\text{m}^2/\text{g}$ ）90重量部と上記結着剤（A）10重量部とをN-メチルピロリドン100重量部に分散させ、スラリー状塗工液を調製した。これを表面を電解研磨した50mm×100mm×20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に塗布し、乾燥して厚さ100 $\mu\text{m}$ の分極性電極材料を得た。

【0038】電気二重層キャパシタの作製

上記分極性電極材料から直径15mmの円形電極を打ち抜き、第1図に示す構成のコイン型電気二重層キャパシタを作製した。このとき、電解液としてプロピレンカーボネート1リットルに対しテトラエチルアンモニウム四フッ化ホウ酸塩を1モル溶解した非水電解液を用いた。又、セパレーターとしては、微多孔性プロピレンフィルムを用いた。

【0039】（実施例2、3）フェノール樹脂系活性炭（比表面積2,000 $\text{m}^2/\text{g}$ ）と結着剤（A）との混

合比率をそれぞれ95重量部/5重量部、98重量部/2重量部とした以外は実施例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

#### 【0040】(実施例4)

##### 結着剤(B)の調製

実施例1の6-ナイロンに替えて、6-ナイロンA1050(98%硫酸中、20℃での還元粘度6.2dl/g、ユニチカ社製、商品名)400重量部を用いたこと以外は、結着剤(A)と同様にしてポリエステルアミド607重量部を得た。このポリマーを粉砕して結着剤(B)を得た。

#### 【0041】電気二重層キャパシタの作製

結着剤として、結着剤(B)用い、フェノール樹脂系活性炭(比表面積2,000m<sup>2</sup>/g)と結着剤(A)との混合比率を95重量部/5重量部にしたこと以外は、実施例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

【0042】(比較例1~3) 結着剤としてPVDF(呉羽化学社製、商品名「KF-1300」)を用いて、フェノール樹脂系活性炭(比表面積2,000m<sup>2</sup>/g)と結着剤との混合比率をそれぞれ90重量部/10重量部、95重量部/5重量部、98重量部/2重量部とした以外は実施例1と同様にして電気二重層キャパシタ

\*シタを作製した。

【0043】実施例1~4及び比較例1~3で得られた電気二重層キャパシタの性能を評価するため、容量(F/cm<sup>2</sup>)及びサイクル寿命を、以下に示す方法で測定した。測定結果は表1に示した。

#### 【0044】測定方法

##### 1. 容量(F/cm<sup>2</sup>)

得られた電気二重層キャパシタを、定電圧2.8Vで30分定電圧充電を行った後、1mAで定電流放電した。放電時の端子間電圧が1Vに至るまでの時間を測定してこの電気二重層キャパシタの容量を求めた。

##### 2. サイクル寿命

完全充電と定電流放電(1mA;1時間)を繰り返し、容量が80%まで低下する充放電サイクル数を測定した。

【0045】尚、結着剤のポリアミド含量(重量%)は、生成ポリエステルアミドの重量に対する仕込み時のポリアミドの重量から算出し、結着剤の極限粘度[η]は、ウベローデ粘度管を用い、o-クロロフェノール中、30℃で測定した。

#### 【0046】

##### 【表1】

		結 着 剤				キャパシタの性能	
		結着剤の種類	ポリアミド系エラストマーの極限粘度(dl/g)	ポリアミド含量(重量%)	分極性電極中の結着剤量(重量%)	容 量(F)	サイクル寿命(回)
実 施 例	1	(A)	1.21	36.7	10	0.88	>10000
	2	(A)	1.21	36.7	5	0.95	>10000
	3	(A)	1.21	36.7	2	1.02	>10000
	4	(B)	1.15	65.9	5	0.92	>10000
比 較 例	1	PVDF	-	-	10	0.7	>10000
	2	PVDF	-	-	5	0.75	5500
	3	PVDF	-	-	2	0.82	600

#### 【0047】

【発明の効果】本発明の電気二重層キャパシタは、以上のように構成されているので、従来の結着剤使用系に比べて結着剤の使用量を大幅に低減(小型化)しても、従来系を上回る静電容量とサイクル劣化特性を得ることができる。逆に又、分極性電極の単位重量当たりの活性炭量を増やすことができ、コンピュータ等の電子機器及びそのシステムの大型化に対応して電気二重層キャパシタを大容量化することができる。従って、本発明の電気二重層キャパシタは、各種メモリバックアップや電池レス腕時計のような小型の電子機器から、より大型化を図る

40 ことによりアクチュエーターバックアップや各種パワーデバイス等の大型の電子機器に至るまで広範に好適に使用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電気二重層キャパシタの一例を示す平面図である。

【図2】図1のI I - I I 線における断面図である。

#### 【符号の説明】

1 : 分極性電極

2 : セパレータ

3 : 正極

(7)

特開平11-219868

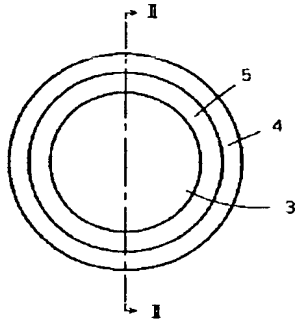
11

12

4:負極

\* \* 5:ガスケット

【図1】



【図2】

